

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)(51) Internationale Patentklassifikation ⁶:C08K 5/00 // (C08K 5/00, 5:15, 5:17,
5:524) (C08K 5/00, 5:15, 5:17, 5:5393)

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 95/23182

(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum:

31. August 1995 (31.08.95)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP95/00478

(22) Internationales Anmeldedatum: 10. Februar 1995 (10.02.95)

(30) Prioritätsdaten:

P 44 05 670.2

23. Februar 1994 (23.02.94)

DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK-
TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen
(DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KROCKENBERGER,
Jürgen [DE/DE]; Bogenstrasse 32, D-70569 Stuttgart (DE).
GOETZE, Wolfgang [DE/DE]; Sohlstrasse 45, D-67133
Maxdorf (DE). TRAUTH, Hubert [DE/DE]; Milanstrasse
6, D-67373 Dudenhofen (DE). AUMÜLLER, Alexander
[DE/DE]; Rieslingweg 25, D-67435 Neustadt (DE).(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT;
D-67056 Ludwigshafen (DE).(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, BY, CA, CN, CZ, FI, HU, JP,
KR, KZ, MX, NO, NZ, PL, RU, SK, UA, US, europäisches
Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU,
MC, NL, PT, SE).

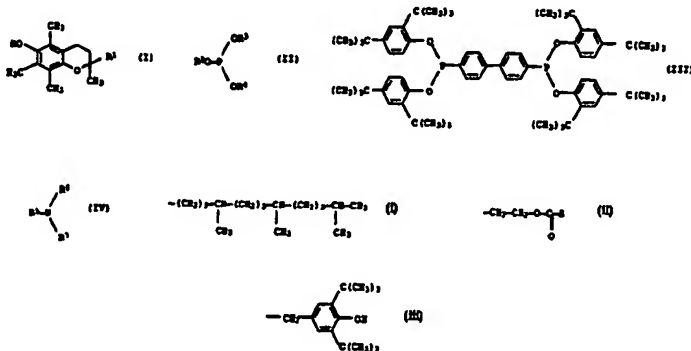
Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: STABILIZER MIXTURE MADE UP OF CHROMANE DERIVATIVES, ORGANIC PHOSPHITES OR PHOSPHONITES
AND AMINES(54) Bezeichnung: STABILISATORGEMISCH AUS CHROMANDERIVATEN, ORGANISCHEN PHOSPHITEN ODER PHOSPHO-
NITEN UND AMINEN

(57) Abstract

Described is a stabilizer mixture for organic materials, in particular for plastics, containing a) one or more chromane derivatives of general formula (I), in which R¹ is a group of formulae (i), (ii) in which Z is C₇-C₃₀ alkyl, -CH₂CH₂-S-(C₁-C₃₀ alkyl) or (iii), b) one or more organic phosphites of general formula (II) in which the groups R² to R⁴ are each C₂-C₁₂ alkyl or C₆-C₁₈ aryl which may be substituted by C₁-C₁₈ alkyl groups or an organic phosphonite of formula (III) or mixtures of the phosphites (II) and the phosphonite (III) and c) one or more amines of general formula (IV) in which the groups R⁵ to R⁷ are each hydrogen, C₁-C₁₈ alkyl (in which the carbon chain may be interrupted by up to five non-adjacent oxygen atoms or -NR⁸ groups and may be substituted by up to three hydroxyl groups, R⁸ being hydrogen or C₁-C₄ alkyl) or phenyl which may be substituted by up to three C₄-C₁₈ alkyl groups, with the exception of NH₃ as amine IV, d) components (a) and (b) being present in the stabilizer mixture in the ratio by weight of 1:5 to 1:14 and component (c) being present in the stabilizer mixture in an amount from 0.01 to 2.0 % by wt. relative to the amount of (a) + (b) present.



BEST AVAILABLE COPY

(57) Zusammenfassung

Stabilisatorgemisch für organisches Material, insbesondere für Kunststoffe, enthaltend (a) ein oder mehrere Chromanderivate der allgemeinen Formel (I), in der R¹ eine Gruppe der Formel (i), (ii), worin Z für C₇- bis C₃₀-Alkyl steht, -CH₂CH₂-S-(C₁- bis C₃₀-Alkyl) oder (iii) bedeutet, (b) ein oder mehrere organisch Phosphite der allgemeinen Formel (II), in der die Reste R² bis R⁴ jeweils C₂- bis C₁₂-Alkyl oder C₆- bis C₁₈-Aryl, welches durch C₁- bis C₁₈-Alkylgruppen substituiert sein kann, bezeichnen, oder ein organisches Phosphonit der Formel (III) oder Mischungen aus den Phosphiten II und dem Phosphonit III und c) ein oder mehrere Amine der allgemeinen Formel (IV), in der die Reste R⁵ bis R⁷ jeweils für Wasserstoff, für C₁- bis C₁₈-Alkyl, welches durch bis zu 5 nicht benachbarte Sauerstoffatome oder Gruppen der Formel -NR⁸- unterbrochen sein und durch bis zu 3 Hydroxylgruppen substituiert sein kann, wobei R⁸ Wasserstoff oder C₁- bis C₄-Alkyl bedeutet, oder für Phenyl, welches durch bis zu 3 C₄- bis C₁₈-Alkylgruppen substituiert sein kann, steht, mit der Ausnahme von NH₃ als Amin (IV), wobei die Komponenten (a) und (b) im Gew.-Verhältnis von 1:5 bis 1:14 stehen und die Komponente (c) in einer Menge von 0,01 bis 2,0 Gew.-%, bezogen auf die Menge von (a) + (b), im Stabilisatorgemisch vorliegt.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| | | | | | |
|----|--------------------------------|----|-----------------------------------|----|--------------------------------|
| AT | Österreich | GA | Gabon | MR | Mauretanien |
| AU | Australien | GB | Vereinigtes Königreich | MW | Malawi |
| BB | Barbados | GE | Georgien | NE | Niger |
| BE | Belgien | GN | Guinea | NL | Niederlande |
| BF | Burkina Faso | GR | Griechenland | NO | Norwegen |
| BG | Bulgarien | HU | Ungarn | NZ | Neuseeland |
| BJ | Benin | IE | Irland | PL | Polen |
| BR | Brasilien | IT | Italien | PT | Portugal |
| BY | Belarus | JP | Japan | RO | Rumänien |
| CA | Kanada | KE | Kenya | RU | Russische Föderation |
| CF | Zentrale Afrikanische Republik | KG | Kirgisistan | SD | Sudan |
| CG | Kongo | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | SE | Schweden |
| CH | Schweiz | KR | Republik Korea | SI | Slowenien |
| CI | Côte d'Ivoire | KZ | Kasachstan | SK | Slowakei |
| CM | Kamerun | LI | Liechtenstein | SN | Senegal |
| CN | China | LK | Sri Lanka | TD | Tschad |
| CS | Tschechoslowakei | LU | Luxemburg | TG | Togo |
| CZ | Tschechische Republik | LV | Lettland | TJ | Tadschikistan |
| DE | Deutschland | MC | Monaco | TT | Trinidad und Tobago |
| DK | Dänemark | MD | Republik Moldau | UA | Ukraine |
| ES | Spanien | MG | Madagaskar | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| FI | Finnland | ML | Mali | UZ | Usbekistan |
| FR | Frankreich | MN | Mongolei | VN | Vietnam |

Stabilisatorgemisch aus Chromanderivaten, organischen Phosphiten oder Phosponiten und Aminen

5 Beschreibung

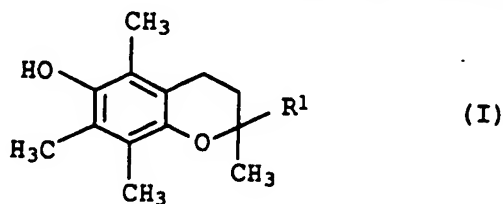
Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Stabilisatorgemisch aus Chromanderivaten, organischen Phosphiten oder Phosponiten und Aminen zur Stabilisierung von organischem Material, insbesondere von Kunststoffen, gegen die Einwirkung von Licht, Sauerstoff und insbesondere von Wärme.

Aus der DE-A 36 34 531 sind Stabilisatorgemische zur Stabilisierung von Kunststoffen aus Chromanderivaten (Vitamin E, α -Tocopherol) und organischen Phosphiten bzw. Phosponiten bekannt. Die Mischungen haben jedoch den Nachteil, daß sie sowohl bei der Lagerung als auch nach der Einarbeitung in die Kunststoffe nicht stabil sind. Wahrscheinlich aufgrund von Hydrolysereaktionen in Gegenwart von Spuren von Luftfeuchtigkeit beobachtet man eine Abnahme des Gehaltes an Chromanderivaten und damit eine Verringerung der stabilisierenden Wirkung auf die Kunststoffe.

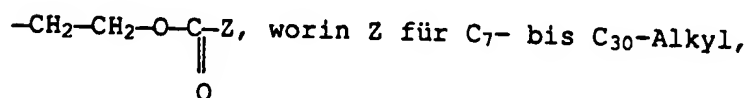
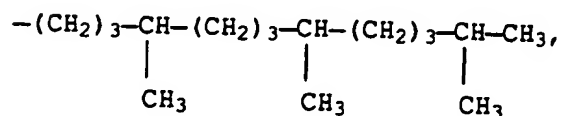
Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein stabiles Stabilisatorgemisch bereitzustellen.

Demgemäß wurde ein Stabilisatorgemisch, enthaltend

(a) ein oder mehrere Chromanderivate der allgemeinen Formel I



35 in der R¹ eine Gruppe der Formel

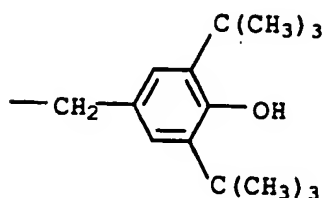


vorzugsweise C₁₃- bis C₁₉-Alkyl, steht,

2

-CH₂CH₂-S-(C₁- bis C₃₀-Alkyl), vorzugsweise
 -CH₂CH₂-S-(C₈- bis C₂₀-Alkyl), oder

5

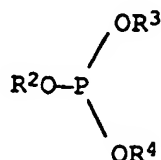


10

bedeutet,

(b) ein oder mehrere organische Phosphite der allgemeinen Formel II

15



(II)

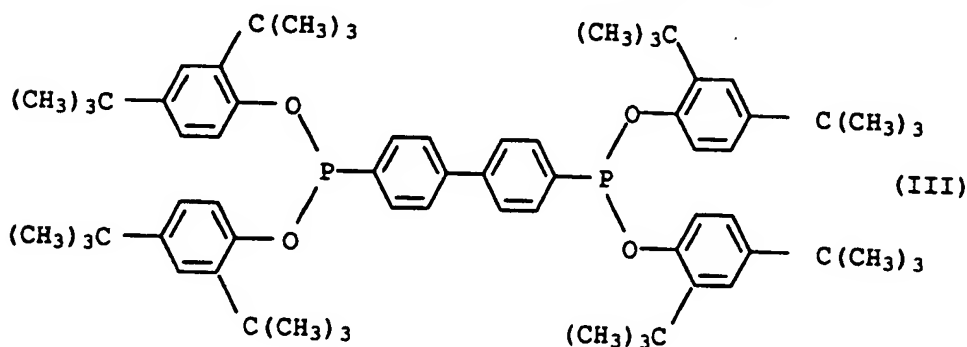
20

in der die Reste R² bis R⁴ jeweils C₂- bis C₁₂-Alkyl, vorzugsweise C₆- bis C₁₁-Alkyl, insbesondere C₈- bis C₁₀-Alkyl, oder C₆- bis C₁₈-Aryl, vorzugsweise Phenyl, welches durch C₁- bis C₁₈-Alkylgruppen, vorzugsweise ein bis drei C₄- bis C₁₂-Alkylgruppen, substituiert sein kann, bezeichnen,

25

oder ein organisches Phosphonit der Formel III

30



(III)

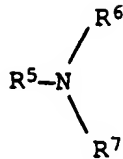
35

40

oder Mischungen aus den Phosphiten II und dem Phosphonit III und

c) ein oder mehrere Amine der allgemeinen Formel IV

45



(IV)

5

10

in der die Reste R^5 bis R^7 jeweils für Wasserstoff, für C_1 - bis C_{18} -Alkyl, welches durch bis zu 5 nicht benachbarte Sauerstoffatome oder Gruppen der Formel $-\text{NR}^8-$ unterbrochen sein und durch bis zu 3 Hydroxylgruppen substituiert sein kann, wobei R^8 Wasserstoff oder C_1 - bis C_4 -Alkyl bedeutet, oder für Phenyl, welches durch bis zu 3 C_4 - bis C_{18} -Alkylgruppen substituiert sein kann, steht, mit der Ausnahme von NH_3 als Amin IV,

- 15 wobei die Komponenten (a) und (b) im Gew.-Verhältnis von 1:5 bis 1:14, vorzugsweise 1:6 bis 1:10, stehen und die Komponenten (c) in einer Menge von 0,01 bis 2,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,02 bis 1,0 Gew.-%, insbesondere 0,03 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf die Menge von (a) + (b), im Stabilisatorgemisch vorliegt,
- 20 gefunden.

Als Chromanderivate I eignen sich vor allem 2,5,7,8-Tetramethyl-2-(2'-stearoyloxyethyl)chroman ($\text{R}^1 = -\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{C}_{17}\text{H}_{35}$) und

25 insbesondere α -Tocopherole, vorzugsweise DL- α -Tocopherol ($\text{R}^1 = -(\text{CH}_2)_3-\text{CH}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_3-\text{C}(\text{CH}_3)_2$).

Die erfindungsgemäß einsetzbaren organischen Phosphite II sind sowohl flüssige wie auch kristalline Produkte. Als Beispiele für

30 derartige Phosphite sind zu nennen:

- Trisalkylphosphite mit bevorzugt langkettigen linearen oder verzweigten Alkylgruppen wie Octyl-, Nonyl-, Isononyl-, Decyl- oder Isodecylgruppen;
- 35 - Triarylphosphite mit unsubstituierten oder ein- bis dreifach alkylsubstituierten Arylgruppen wie Phenyl-, Nonylphenyl- oder 2,4-Di-tert.-butylphenylgruppen;
- 40 - gemischte Arylalkylphosphite, wie Diisodecylphenylphosphit oder Diphenylpentaerythritdiphosphit.

Die Phosphite der Formel II können nach bekannten Methoden synthetisiert werden, beispielsweise durch Umsetzung von PCl_3 mit

45 ein- oder mehrwertigen Alkoholen in Gegenwart einer organischen Base oder mit gegebenenfalls substituierten Phenolen ohne Lösungsmittel bei 20 bis 250°C. Die gemischten Alkylarylphosphite

4

werden beispielsweise durch Umsetzung von Triphenylphosphit mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen in Gegenwart eines basischen Katalysators, vorzugsweise ohne Lösungsmittel, hergestellt.

- 5 Das Phosponit III ist bekannt und im Handel unter dem Namen Irgafos® P-EPQ der Firma Ciba-Geigy erhältlich.

Die erfindungsgemäß einsetzbaren Amine IV können primäre, sekundäre vorzugsweise tertiäre Amine sein.

10

Als Beispiele für derartige Amine seien genannt: Butylamin, Dibutylamin, Tributylamin, Tripropylamin, Triisopropylamin, Octylamin, Diisobutylamin oder Stearylamin.

- 15 Bevorzugt werden weiterhin Amine, die Hydroxylgruppen enthaltende C₂- bis C₁₈-Reste für R⁵ bis R⁷ besitzen, z.B. Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, Propanolamin, Dipropanolamin, Tripropanolamin, Isopropanolamin, Diisopropanolamin und insbesondere Triisopropanolamin.

20

Die Amine IV sollten allerdings eine nicht zu hohe Flüchtigkeit aufweisen, daher eignet sich Ammoniak (NH₃) nicht für das erfindungsgemäß Stabilisatorgemisch.

- 25 Das erfindungsgemäße Stabilisatorgemisch eignet sich in hervorragender Weise zum Stabilisieren von organischem Material gegen die Einwirkung von Licht, Sauerstoff und vor allem Wärme. Es ist auch wirksam als Metalldesaktivator. Es wird dem zu stabilisierenden organischen Material in einer Konzentration von 0,05 bis
- 30 5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,01 bis 2 Gew.-%, insbesondere von 0,05 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das organische Material, vor, während oder nach seiner Herstellung zugesetzt.

- Das erfindungsgemäße Stabilisatorgemisch stellt weiterhin nicht
- 35 nur ein ausgezeichnetes Antioxidans insbesondere für Kunststoffe sondern auch ein wirksames Dispergiermittel für Pigmente in Flüssigfarben dar.

- Unter organischem Material sind beispielsweise kosmetische Präparate wie Salben und Lotionen, Arzneimittelformulierungen wie Pillen und Zäpfchen, photographische Aufzeichnungsmaterialien, insbesondere photographische Emulsionen, Vorprodukte für Kunststoffe und Lacke oder Lacke selbst, insbesondere jedoch Kunststoffe selbst, zu verstehen.

45

5

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist außerdem gegen die Einwirkung von Licht, Sauerstoff und vor allem Wärme stabilisiertes organisches Material, insbesondere Kunststoffe, welches das erfindungsgemäße Stabilisatorgemisch in den oben angegebenen 5 Konzentrationen enthält.

Zur Vermischung des erfindungsgemäßen Stabilisatorgemisches vor allem mit Kunststoffen können alle bekannten Vorrichtungen und Methoden zum Einmischen von Stabilisierungsmitteln oder anderen 10 Zusätzen in Polymere angewandt werden.

Das erfindungsgemäße Stabilisatorgemisch kann vor allem zur Stabilisierung von Kunststoffen bei deren Verarbeitung verwendet werden. Derartige Stabilisatorgemische werden Kunststoffen 15 während oder vor der Verarbeitung zugesetzt, um die Kunststoffe vor Zersetzung zu schützen, wobei sich bekanntlich die Wirkungen verschiedener Stabilisatorsysteme addieren können.

Neben dem erfindungsgemäßen Stabilisatorsystem aus den Komponenten (a), (b) und (c) können so auch weitere Stabilisatorzusätze, 20 z.B. die für Stabilisierungszwecke bekannten Synergisten Calciumstearat und Distearylthiodipropionat ($S-(CH_2CH_2-COOC_{18}H_{37})_2$) in üblichen Mengen in die Kunststoffe mit eingemischt werden.

Mit den beschriebenen Stabilisatoren können auch zusammen mit Kunststoffen Konzentrate hergestellt werden und diese dann zusammen mit den zu stabilisierenden Kunststoffen verarbeitet werden. Bei der Verarbeitung bringen je nach Anwendungsgebiet Konzentrate Vorteile, da diese bei der Verarbeitung leichter zu handhaben und 30 zu dosieren sind.

Als Kunststoffe, die durch das erfindungsgemäße Stabilisatorgemisch stabilisiert werden können, seien beispielsweise genannt:

35 Polymere von Mono- und Diolefinen, wie z.B. Polyethylen niedriger oder hoher Dichte, Polypropylen, lineares Polybuten-1, Polyisopren, Polybutadien sowie Copolymerisate von Mono- oder Diolefinen oder Mischungen der genannten Polymeren;

40 Polystyrol sowie Copolymere von Styrol oder α -Methylstyrol mit Dienen und/oder Acrylderivaten, wie z.B. Styrol-Butadien, Styrol-Acrylnitril (SAN), Styrol-Ethylmethacrylat, Styrol-Butadien-Ethylacrylat, Styrol-Acrylnitril-Methacrylat, Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS) oder Methylmethacrylat-Butadien-Styrol (MBS); 45

halogenhaltige Polymere, wie z.B. Polyvinylchlorid, Polyvinylfluorid, Polyvinylidenfluorid sowie deren Copolymere;

Polymere, die sich von α, β -ungesättigten Säuren und deren Deriva-
5 ten ableiten, wie Polyacrylate, Polymethacrylate, Polyacrylamide und Polyacrylnitrile;

Polymere, die sich von ungesättigten Alkoholen und Aminen bzw.
von deren Acrylderivaten oder Acetalen ableiten, z.B. Polyvinyl-
10 alkohol und Polyvinylacetat;

Polyurethane, Polyamide, Polyharnstoffe, Polyphenylenether, Polyester, Polycarbonate, Polysulfone, Polyethersulfone und Polyetherketone.

15

Als gutstabilisierbare Kunststoffe kommen insbesondere Thermoplaste wie Polyvinylchlorid, Styrolpolymerisate, Polyamide, Polycarbonate, Polyphenylenoxid, Polyester, Polyolefine, vorzugsweise Polyethylen und Polypropylen, Polyurethane sowie Duroplaste in
20 Betracht.

Für die Eignung und Wirksamkeit des erfindungsgemäßen Stabilisatorgemisches ist neben der geringen Eigenfarbe und der Verarbeitungsstabilität vor allem die Hydrolysebeständigkeit und der stabile
25 Gehalt an Chromanderivaten I besonders wichtig.

Gegenüber den in der DE-A 36 34 531 beschriebenen Mischungen ist die Hydrolysebeständigkeit, gemessen an der Wasseraufnahme, erheblich verbessert. Dies soll durch das folgende Beispiel
30 deutlich werden.

Beispiel

Die Wasseraufnahme wurde an dem 100 %igen Stabilisatorgemisch bestimmt. Bei einer relativen Luftfeuchte von 98 % und einer
35 Temperatur von 22°C im Exsikkator wurde die Gewichtszunahme in Abhängigkeit der Lagerzeit bestimmt.

40 Mischung 1 : 1 Gewichtsteil D,L- α -Tocopherol, 10 Gewichtsteile Trisnonylphenylphosphit, 0,05 Gewichtsteile Triisopropanolamin
(erfindungsgemäß)

Mischung 2 : 1 Gewichtsteil D,L- α -Tocopherol, 10 Gewichtsteile Trisnonylphenylphosphit
45 (Zum Vergleich gemäß
DE-A 36 34 531)

7

Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle dargestellt.

| 5 | Mischung Nr. | Wasseraufnahme in Gew.-% nach | | | | |
|----|--------------|-------------------------------|------|------|------|------|
| | | 0 | 5 | 10 | 15 | 20 |
| | | Tagen | | | | |
| 10 | 1 | 0 | 0,05 | 0,08 | 0,10 | 0,11 |
| | 2 | 0 | 2,50 | 3,20 | 5,40 | 8,80 |

15

20

25

30

35

40

45

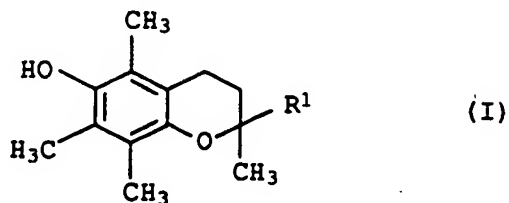
Patentansprüche

1. Stabilisatorgemisch, enthaltend

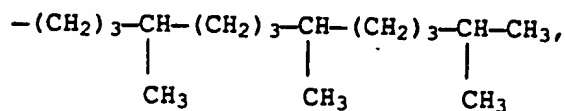
5

(a) ein oder mehrere Chromanderivate der allgemeinen Formel I

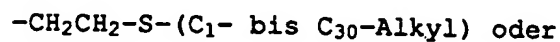
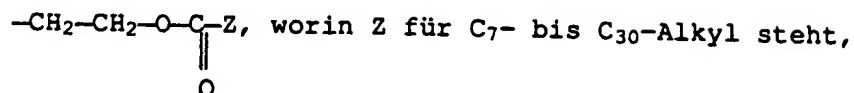
10

in der R¹ eine Gruppe der Formel

15

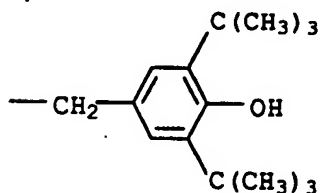


20



25

30



bedeutet,

35

(b) ein oder mehrere organische Phosphite der allgemeinen Formel II

40

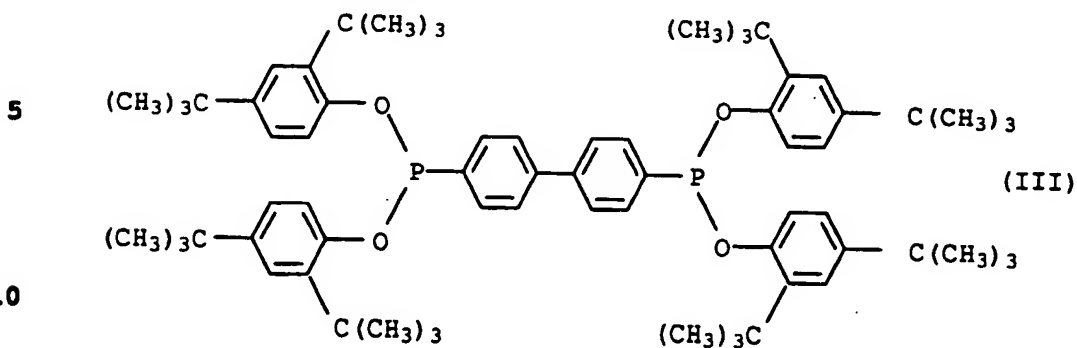


in der die Reste R² bis R⁴ jeweils C₂- bis C₁₂-Alkyl oder C₆- bis C₁₈-Aryl, welches durch C₁- bis C₁₈-Alkylgruppen substituiert sein kann, bezeichnen,

45

9

oder ein organisches Phosphonit der Formel III



oder Mischungen aus den Phosphiten II und dem Phosphonit III und

15

c) ein oder mehrere Amine der allgemeinen Formel IV



25

30

in der die Reste R^5 bis R^7 jeweils für Wasserstoff, für C_1 - bis C_{18} -Alkyl, welches durch bis zu 5 nicht benachbarte Sauerstoffatome oder Gruppen der Formel $-NR^8$ - unterbrochen sein und durch bis zu 3 Hydroxylgruppen substituiert sein kann, wobei R^8 Wasserstoff oder C_1 - bis C_4 -Alkyl bedeutet, oder für Phenyl, welches durch bis zu 3 C_4 - bis C_{18} -Alkylgruppen substituiert sein kann, steht, mit der Ausnahme von NH_3 als Amin IV,

35

wobei die Komponenten (a) und (b) im Gew.-Verhältnis von 1:5 bis 1:14 stehen und die Komponente (c) in einer Menge von 0,01 bis 2,0 Gew.-%, bezogen auf die Menge von (a) + (b), im Stabilisatorgemisch vorliegt.

- 40
2. Stabilisatorgemisch nach Anspruch 1, bei dem als Komponente (c) tertiäre Amine eingesetzt werden.
- 45
3. Stabilisatorgemisch nach Anspruch 1, bei dem als Komponente (c) primäre, sekundäre oder tertiäre Amine mit Hydroxylgruppen enthaltenden C_2 - bis C_{18} -Alkylresten für R^5 bis R^7 eingesetzt werden.

10

4. Verwendung von Stabilisatorgemischen gemäß den Ansprüchen 1 bis 3 zum Stabilisieren von organischem Material gegen die Einwirkung von Licht, Sauerstoff und Wärme.
- 5 5. Verwendung des Stabilisatorgemisches gemäß den Ansprüchen 1 bis 3 zum Stabilisieren von Kunststoffen gegen die Einwirkung von Licht, Sauerstoff und Wärme.
6. Gegen die Einwirkung von Licht, Sauerstoff und Wärme stabilisiertes organisches Material, enthaltend 0,005 bis 10 5,0 Gew.-%, bezogen auf die Menge des organischen Materials, des Stabilisatorgemisches gemäß den Ansprüchen 1 bis 3.
7. Gegen die Einwirkung von Licht, Sauerstoff und Wärme stabilisierte Kunststoffe, enthaltend 0,005 bis 5,0 Gew.-%, bezogen 15 auf die Menge der Kunststoffe, des Stabilisatorgemisches gemäß den Ansprüchen 1 bis 3.

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 95/00478

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08K5/00 //(C08K5/00, 5:15, 5:17, 5:524), (C08K5/00, 5:15, 5:17, 5:5393)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| Y | EP,A,0 263 524 (BASF AG) 13 April 1988 cited in the application see claims 1-3 | 1-7 |
| Y | US,A,4 559 378 (KAY EDWARD L ET AL) 17 December 1985 see column 2, line 50 - line 61 see claims 1-8 | 1-7 |
| Y | US,A,4 867 754 (REID DWIGHT R) 19 September 1989 see column 3, line 65 - line 68 see claims 1-3 | 1-7 |

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 April 1995

Date of mailing of the international search report

17. 05. 95

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Siemens, T

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 95/00478

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| EP-A-0263524 | 13-04-88 | DE-A- 3634531 | 14-04-88 |
| | | DE-D- 3789414 | 28-04-94 |
| | | ES-T- 2061464 | 16-12-94 |
| | | JP-A- 63105060 | 10-05-88 |
| | | US-A- 4806580 | 21-02-89 |
| US-A-4559378 | 17-12-85 | AU-B- 577609 | 29-09-88 |
| | | AU-A- 4563385 | 06-03-86 |
| | | GB-A, B 2163752 | 05-03-86 |
| US-A-4867754 | 19-09-89 | NONE | |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. Aktenzeichen

P. EP 95/00478

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C08K5/00 //(C08K5/00,5:15,5:17,5:524),(C08K5/00,5:15,5:17,5:5393)

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)

IPK 6 C08K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| Y | EP,A,0 263 524 (BASF AG) 13.April 1988 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1-3 --- | 1-7 |
| Y | US,A,4 559 378 (KAY EDWARD L ET AL) 17.Dezember 1985 siehe Spalte 2, Zeile 50 - Zeile 61 siehe Ansprüche 1-8 --- | 1-7 |
| Y | US,A,4 867 754 (REID DWIGHT R) 19.September 1989 siehe Spalte 3, Zeile 65 - Zeile 68 siehe Ansprüche 1-3 ----- | 1-7 |

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

25.April 1995

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

17. 05. 95

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Siemens, T

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. Aktenzeichen

P 95/00478

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| EP-A-0263524 | 13-04-88 | DE-A- 3634531 | 14-04-88 |
| | | DE-D- 3789414 | 28-04-94 |
| | | ES-T- 2061464 | 16-12-94 |
| | | JP-A- 63105060 | 10-05-88 |
| | | US-A- 4806580 | 21-02-89 |
| ----- | | | |
| US-A-4559378 | 17-12-85 | AU-B- 577609 | 29-09-88 |
| | | AU-A- 4563385 | 06-03-86 |
| | | GB-A, B 2163752 | 05-03-86 |
| ----- | | | |
| US-A-4867754 | 19-09-89 | KEINE | |
| ----- | | | |

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.